

POLYPHENYLENE ETHER RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP4183748
Publication date: 1992-06-30
Inventor(s): MAEDA MINORU; others: 03
Applicant(s): JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Requested Patent: ☐ JP4183748
Application Number: JP19900313094 19901119
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L71/12; C08L23/00; C08L25/04; C08L51/04; C08L53/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the title composition having excellent impact resistance, heat resistance, processing properties and chemical resistance by blending a polyphenylene ether resin with specific amounts of a (rubber-reinforced) polystyrene resin, a specific hydrogenated diene copolymer, a polyolefin resin, etc.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. total amounts of (A) 10-99wt.% polyphenylene ether resin and (B) 1-90wt.% polystyrene resin and/or rubber-reinforced polystyrene resin are blended with (C) 0.5-85 pts.wt. hydrogenated diene copolymer obtained by hydrogenating a block copolymer comprising a vinyl aromatic compound polymer block, a random copolymer block of a vinyl aromatic compound and a conjugated diene, etc., having ≥ 90 wt.% saturated double bond of the conjugated diene part and 50,000-300,000 calculated as polystyrene of number-average molecular weight and (D) 0-100 pts.wt. polyolefin resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-183748

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 L 71/12
23/00

識別記号

LQP
LCH D
LCN E

庁内整理番号

9167-4 J
7107-4 J
7107-4 J※

⑭ 公開 平成4年(1992)6月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-313094

⑰ 出 願 平2(1990)11月19日

⑱ 発 明 者 前 田 稔 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 今 井 高 照 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 石 田 陽 史 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 寺 本 俊 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
最終頁に続く

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) ポリフェニレンエーテル樹脂

10～99重量%

(b) ポリスチレン系樹脂および/または
ゴム強化ポリスチレン系樹脂

1～90重量%

上記(a)と(b)の合計100重量部に対
して、

(c) 下記のc-1～c-6の群から選ば
れた少なくとも1種の水添ジエン系共
重合体 0.5～85重量部

および

(d) ポリオレフィン系樹脂

0～100重量部

を含有してなるポリフェニレンエーテル樹脂
組成物。

c-1: ビニル芳香族化合物重合体ブロック
(A)と、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとの
ランダム共重合体ブロック(B)、必要に応じて
ビニル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳
香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)と
からなり、これらがブロック的に結合したブロッ
ク共重合体であって、

① ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が
重量比で5～40/95～60、

② (A)成分および必要に応じて構成される
(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合含
量が全モノマーの3～25重量%、かつ(A)
成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が少
なくとも3重量%、

③ (B)成分中の共役ジエン部分のビニル結
合含量が15～60%、

であるブロック共重合体を水素添加し、共役ジ
エン部分の二重結合の少なくとも90%が飽和され
ており、ポリスチレン換算数平均分子量が5～3
0万である水添ジエン系共重合体。

c-2: 上記c-1において、

一般式 $[(A) - (B)]_n - X$ 、

または $[(A) - (B) - (C)]_n - X$

(式中、(A)、(B)、(C)はc-1に同じ、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す)

で表わされるブロック共重合体を水素添加してなる水添ジエン系共重合体。

c-3: 上記c-1および/またはc-2の水添ジエン系共重合体100重量部を、酸無水物基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、オキサゾリン基、イミド基およびエポキシ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物0.01~20重量部でグラフト重合された変性水添ジエン系共重合体。

c-4: ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)とからなる(A)-(B)ブロック共重合体、またはさらに必要に応じてビニル芳香族化

合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)とからなる(A)-(B)-(C)ブロック共重合体、もしくはビニル芳香族重合体ブロック(A)からなる(A)-(B)-(A)ブロック共重合体であって、

① ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5~60/95~40、

② (A)成分および必要に応じて構成される(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノマーの3~50重量%、かつ(A)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が少なくとも3重量%、

③ (B)成分中の共役ジエン部分のビニル結合含量が60%を超える、

ブロック共重合体を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、数平均分子量が5~60万である水添ジエン系共重合体。

c-5: 上記c-4において、

一般式 $[(A) - (B)]_n - X$ 、

$[(A) - (B) - (C)]_n - X$ 、

または $[(A) - (B) - (A)]_n - X$

(式中、(A)、(B)、(C)はc-4に同じ、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す)

で表わされるブロック共重合体を水素添加してなる水添ジエン系共重合体。

c-6: 上記c-4および/または上記c-5の水添ジエン系共重合体100重量部を、酸無水物基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、オキサゾリン基、イミド基およびエポキシ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物0.01~20重量部でグラフト重合された変性水添ジエン系共重合体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性、耐熱性、加工性、耐薬品性に優れたポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関する。

[従来の技術]

ポリフェニレンエーテル樹脂(以下、「PPE」という)は、耐熱性、機械的強度、電気特性などに優れた樹脂であるが、成形加工性および耐衝撃性において十分でなく、その改良品としてゴム強化ポリスチレン樹脂を配合したものが一般に使用されている。しかし、PPEで使用されるゴム強化ポリスチレンはその製造上ゴム含有量を高くすることができず、一般にはゴム含有率は5~10重量%程度と低く、したがってPPEの十分な耐衝撃性改良効果が得られない。さらに、ゴム強化ポリスチレン樹脂を配合したPPE組成物は耐ソルベントクラックが十分でなく、耐薬品性が要求される用途には使用できないという問題があった。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、耐衝撃性および耐薬品性に優れるとともに、耐熱性、成形加工性にも優れたPPE組成物を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明は、

(a) ポリフェニレンエーテル樹脂

10～99重量%

(b) ポリスチレン系樹脂および/またはゴム

強化ポリスチレン系樹脂 1～90重量%

上記(a)と(b)の合計100重量部に対して、

(c) 下記のc-1～c-6の群から選ばれた

少なくとも1種の水添ジエン系共重合体

0.5～85重量部

および

(d) ポリオレフィン系樹脂0～100重量部を含有してなるポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

c-1: ビニル芳香族化合物重合体ブロック

(A)と、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)、必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)とからなり、これらがブロック的に結合したブロック共重合体であって、

① ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が

c-3: 上記c-1および/またはc-2の水添ジエン系共重合体100重量部を、酸無水物基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、オキサソリン基、イミド基およびエポキシ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物0.01～20重量部でグラフト重合された変性水添ジエン系共重合体。

c-4: ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)とからなる(A)-(B)ブロック共重合体、またはさらに必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)とからなる(A)-(B)-(C)ブロック共重合体、もしくはビニル芳香族重合体ブロック(A)からなる(A)-(B)-(A)ブロック共重合体であって、

① ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5～60/95～40、

② (A)成分および必要に応じて構成される

重量比で5～40/95～60、

② (A)成分および必要に応じて構成される

(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノマーの3～25重量%、かつ(A)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が少なくとも3重量%、

③ (B)成分中の共役ジエン部分のビニル結合含量が15～60%、

であるブロック共重合体を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、ポリスチレン換算数平均分子量が5～30万である水添ジエン系共重合体。

c-2: 上記c-1において、

一般式 $[(A)-(B)]_n-X$ 、

または $[(A)-(B)-(C)]_n-X$

(式中、(A)、(B)、(C)はc-1に同じ、nは2～4の整数、Xはカップリング剤残基を示す)

で表わされるブロック共重合体を水素添加してなる水添ジエン系共重合体。

(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノマーの3～50重量%、かつ(A)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が少なくとも3重量%、

③ (B)成分中の共役ジエン部分のビニル結合含量が60%を超える、

ブロック共重合体を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和されており、数平均分子量5～60万である水添ジエン系共重合体。

c-5: 上記c-4において、

一般式 $[(A)-(B)]_n-X$ 、

$[(A)-(B)-(C)]_n-X$ 、

または $[(A)-(B)-(A)]_n-X$

(式中、(A)、(B)、(C)はc-4に同じ、nは2～4の整数、Xはカップリング剤残基を示す)

で表わされるブロック共重合体を水素添加してなる水添ジエン系共重合体。

c-6: 上記c-4および/または上記c-5

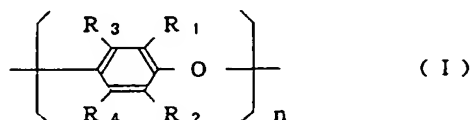
の水添ジエン系共重合体100重量部を、酸無水基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、オキサゾリン基、イミド基およびエポキシ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物0.01~20重量部でグラフト重合された変性水添ジエン系共重合体。

を提供するものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

(1) 本発明の(a)成分のポリフェニレンエーテル樹脂の説明

(a)成分のポリフェニレンエーテル樹脂(以下、「a成分」という)は、下記の一般式(I)



(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は同一または異なるアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、水素原子などの残基を示し、nは重合度を表わす)

4'-メチルフェニルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,3,6-トリメチルフェニレン-1,4-エーテル)など、ならびにこれらの共重合体およびこれらのスチレン系化合物グラフト共重合体が挙げられる。特に好ましいものとしては、2,6-ジメチルフェノールから得られる重合体および2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールから得られる共重合体が挙げられる。

本発明の(a)成分の使用量は10~99重量%であり、好ましくは15~90重量%、さらに好ましくは15~70重量%、特に好ましくは15~60重量%である。その使用量が99重量%を超えると成形性、耐衝撃性が劣り、10重量%未満では耐熱性が劣る。

(2) 本発明の(b)成分の説明

本発明の(b)成分は、ポリスチレン樹脂および/またはゴム強化ポリスチレン樹脂からなるスチレン系樹脂(以下、「(b)成分」という)である。

で示される繰り返し構造単位からなる重合体であり、その具体例としては、ポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジエチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジブROMフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-クロル-6-メチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソプロピルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジ-n-プロピルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-クロル-6-ブROMフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-クロル-6-エチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-クロルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-フェニルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-ブROM-6-フェニルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,

ポリスチレン系樹脂としては、芳香族ビニル化合物からなる重合体あるいは芳香族ビニル化合物と共重合可能な他のビニル単量体の共重合体である。ここで使用される芳香族ビニル化合物としては、スチレン、α-メチルスチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブROMスチレン、ジブROMスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどがあり、これらは1種または2種以上で使用される。好ましい芳香族ビニル化合物はスチレンである。

共重合可能な他のビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレー

トなどのアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-プロモフェニル)マレイミドなどのマレイミド系化合物などがある。

ゴム強化ポリスチレン系樹脂は、ゴムの存在下に上記の芳香族ビニル化合物あるいはそれと他のビニル単量体を重合して得られる樹脂である。

かかる重合体に用いられるゴムとしては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリイソ

ブレンなどのジエン系ゴム、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体、ポリアクリル酸エステルなどの非ジエン系ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂、水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体などが挙げられる。

このようなスチレン-ブタジエンブロック共重合体には、XY型、XYX型、XYXテーパー型、ラジアルテレブロック型などが含まれる。

これらのゴムは1種または2種以上を使用することができる。

ゴム質スチレン系重合体を製造する方法としては、グラフト重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合が挙げられる。

(b) 成分の使用量は1~90重量%、好ましくは10~85重量%、さらに好ましくは30~

85重量%、特に好ましくは40~85重量%である。(b)成分の使用量が10重量%未満では成形加工性が劣り、一方、90重量%を超えると耐熱性が劣る。

〔3〕本発明の(c)成分であるc-1~c-6の水添ジエン系重合体の説明

3-1) c-1~c-6の単量体成分の説明

c-1~c-6で用いられる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、ビニルピリジン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレンなどが挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

また、共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロブレンな

どが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系共重合体を得るには、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエンが好ましく、より好ましくは1,3-ブタジエンである。

3-2) c-1の水添ジエン系重合体の説明

本発明のc-1は、ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)、さらに必要に応じてビニル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)とがブロック的に結合したブロック共重合体からなるが、まず、①全モノマー中のビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5~40/95~60、好ましくは7~40/93~60である。

ビニル芳香族化合物の含有量が5重量%未満では、最終的に得られる水添ジエン系共重合体と他の樹脂をブレンドした場合の改質効果が不十分であり、例えばPPEとブレンドした場合、目的と

する耐衝撃性が得られない。一方、ビニル芳香族化合物の含有量が40重量%を超える場合、樹脂状となり、他の樹脂とブレンドした場合、耐衝撃性改良効果、特に低温耐衝撃性が不足する。

また、②ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と必要に応じて構成されるテーパーブロック(C)中のビニル芳香族化合物の結合含量は全モノマーの3~25重量%、好ましくは5~20重量%、かつ(A)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量は少なくとも3重量%、好ましくは5~15重量%である。(A)成分および(C)成分のビニル芳香族化合物の結合含量が全モノマーの3重量%未満では、得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合、ブロッキングしやすくなるほか、PPEとブレンドした場合、成形外観に劣るものとなり、一方、(A)成分および(C)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量が25重量%を超えると樹脂状となり、目的とする耐衝撃性が得られず、特に低温耐衝撃性が大きく低下する。

一方、30万を超えると成形加工性および表面外観の低下などを招来することになる。

なお、本発明の水添ジエン系共重合体は、加工性および他の樹脂とのブレンド組成物の表面光沢の点で、230℃、5kgの荷重で測定したメルトフローレートが好ましくは0.1g/10分以上、さらに好ましくは1~100g/10分である。

本発明の水添ジエン系共重合体は、ブロック(A)、ランダム共重合体ブロック(B)、さらに必要に応じてブロック(C)を、有機溶媒中で有機アルカリ金属化合物を開始剤としてリビングアニオン重合し、ブロック共重合体を得た後、さらにこのブロック共重合体に水素添加を行なって得られる。

ブロック共重合体にする方法はいかなる方法でもよいが、一般に有機溶媒中でアルカリ金属化合物などの重合開始剤を用いて、まずブロック(A)またはランダム共重合体ブロック(B)を重合し、続いてランダム共重合体ブロック(B)またはブロック(A)を重合する。ブロック(A)あるいは

さらに③ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体からなるブロック(B)中の共役ジエン部分のビニル結合含量は15~60%、好ましくは20~55%である。このビニル結合含量が15%未満のものを製造するには、厳しい重合条件が必要となり、生産面で工業的に不利になるばかりでなく、PPEとブレンドした場合、耐衝撃性改良効果が不十分となり、60%以下であると一段と優れた耐衝撃性が得られる。

さらに、本発明の水添ジエン系共重合体は、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%、好ましくは93~100%が水添されて飽和されていることが必要であり、90%未満では耐熱性、耐候性、耐オゾン性に劣るものとなる。

さらに、本発明の水添ジエン系共重合体は、ポリスチレン換算数平均分子量が5~30万、好ましくは7~25万であり、この範囲を外れると他の樹脂とブレンドした組成物において、十分な改質効果が得られない。例えば、数平均分子量が5万未満では得られる組成物の耐衝撃性が低下し、

はランダム共重合体ブロック(B)のどちらを先に重合するかは限定されない。また、ブロック(A)とランダム共重合体ブロック(B)との境界は、必ずしも明瞭に区別される必要はない。

また、必要に応じてブロック(C)を共重合する場合には、ブロック(A)、続いてランダム共重合体ブロック(B)の重合がほぼ終了した時点でテーパーブロック(C)を重合する。

この場合、まずテーパーブロック(C)を最初に重合し、次いでランダム共重合体ブロック(B)、ブロック(A)を重合する方法などが挙げられる。

共役ジエンのビニル結合量は、重合時にテトラヒドロフランなどのマイクロ構造調整剤の使用量、種類を適宜選択することで目的のビニル結合含量にすることができる。さらに、数平均分子量、メルトフローレートは、重合開始剤、例えばn-ブチルリチウムの添加量で調節される。

本発明のc-1は、このようにして得られるブロック共重合体を不活性溶媒中に溶解し、20~

150℃、1～100 kg/cm²の加圧水素下で水素化触媒の存在下で水素化する。

3-3) c-2の水添ジエン系共重合体の説明

本発明のc-2は、c-1をカップリング剤でカップリングした

一般式 $[(A)-(B)]_n-X$ 、

または $[(A)-(B)-(C)]_n-X$

(式中、(A)、(B)、(C)はc-1に同じ、nは2～4の整数、Xはカップリング剤残基を示す)

で表わされるブロック共重合体を水素添加してなる水添ジエン系共重合体である。

c-2を用いると耐衝撃性と成形加工性の物性バランス水準が一段と優れたものが得られる。

ブロック共重合体の製造時に用いるカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジブロムエタン、1,4-

クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロルシリル)エタン、エポキシ化アミノ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

3-4) c-3の水添ジエン系共重合体の説明

上記c-1および/またはc-2の水添ジエン系共重合体100重量部を、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、オキサゾリン基、イミド基およびエポキシ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物0.01～20重量部でグラフト重合された変性水添ジエン系共重合体。

c-3を用いると耐薬品性と成形品の外観が一段と優れたものが得られる。

3-5) c-4の水添ジエン系共重合体の説明

本発明のc-4は、ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と、共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)とからなる(A)-(B)ブロック共重合体、またはさらに必要に応じてビニル

ル芳香族化合物と共役ジエンのうちビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック(C)とからなる(A)-(B)-(C)ブロック共重合体、もしくはビニル芳香族重合体ブロック(A)からなる(A)-(B)-(A)ブロック共重合体からなるが、まず、①全モノマー中のビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5～60/95～40、好ましくは7～40/93～60であることが必要である。

ビニル芳香族化合物の含有量が5重量%未満では、最終的に得られる水添ジエン系共重合体と他の樹脂をブレンドした場合の改質効果が不十分であり、例えばPPEとブレンドした場合、目的とする耐衝撃性が得られない。一方、60重量%を超えると樹脂状となり、目的とする耐衝撃性が得られず、特に低温耐衝撃性の低下が大きい。

また、②ビニル芳香族化合物重合体ブロック(A)と必要に応じて構成されるテーパーブロック(C)中のビニル芳香族化合物の結合含量は全モノマーの3～50重量%、好ましくは5～40

重量%、さらに好ましくは5～25重量%、かつ(A)成分中のビニル芳香族化合物の結合含量は少なくとも3重量%、好ましくは3～20重量%である。

(A)成分あるいは(A)成分と(C)成分のビニル芳香族化合物の結合含量が、全モノマーの3重量%未満では、得られる水添ジエン系共重合体をペレット化した場合、ブロッキングしやすくなるほか、PPEとブレンドした場合、成形外観に劣るものとなり、一方、(A)成分あるいは(A)成分と(C)成分のビニル芳香族化合物の結合含量が50重量%を超えると樹脂状となり、耐衝撃性改良効果が不足し、特に低温耐衝撃性が不足する。

さらに、共役ジエン重合体もしくはビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック(B)中の共役ジエン部分のビニル結合含量は60%を超える量、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。ビニル結合含量が60重量%以上であると成形加工性の一段と

優れたものが得られる。

なお、ここでいうビニル結合とは、共役ジエン化合物が1, 2-もしくは3, 4-結合位の二重結合で重合したモノマーユニットを示す。

さらに、本発明の水添ジエン系共重合体は、ブロック(B)の共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%が水添されて飽和されていることが必要であり、80%未満では耐熱性、耐候性、耐オゾン性に劣るものとなる。

さらに、本発明の水添ジエン系共重合体は、ポリスチレン換算数平均分子量が5~60万、好ましくは8~50万であり、この範囲を外れると他の樹脂とブレンドした組成物において、十分な改質効果が得られない。例えば、数平均分子量が5万未満では得られる組成物の耐衝撃性が低下し、一方、60万を超えると流動性、加工性が低下し、表面外観の低下などを招来することになる。

なお、本発明の水添ジエン系共重合体は、230℃、12.5kgの荷重で測定したメルトフロー

を、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、オキサゾリン基、イミド基およびエポキシ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する不飽和化合物0.01~20重量部でグラフト重合された変性水添ジエン系共重合体。

c-6を用いると耐薬品性、成形品の外観が一段と優れたものが得られる。

3-8) c-1~c-6の製造方法

c-1~c-3の製造方法は、特願平1-124429に示されている。c-4~c-6の製造方法は、特願平1-236846に示されている。

3-9) (c)成分の使用量と数値限定理由

(c)成分は上記のc-1~c-6の群から選ばれた少なくとも1種の水添ジエン系共重合体であり、(c)成分を用いることで、ゴムなどの従来の耐衝撃性向上剤に比べ、耐薬品性の低下の犠牲が少なく、かつ耐衝撃性を向上させるという優れた効果を付与する。

(c)成分の使用量は、(a)成分と(b)成分の合計量100重量部に対して0.5~85重

レートが好ましくは0.1g/10分以上、さらに好ましくは0.5g/10分以上であり、0.1g/10分未満ではペレット化が困難となる。

3-6) c-5の水添ジエン系共重合体の説明

本発明のc-5は、上記c-4において

一般式 $[(A) - (B)]_n - X$ 、

$[(A) - (B) - (C)]_n - X$ 、

または $[(A) - (B) - (A)]_n - X$

(式中、(A)、(B)、(C)はc-4に同じ、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す)

で表わされるブロック共重合体を水素添加してなる水添ジエン系共重合体。

c-5を用いると耐衝撃性と成形加工性の物性バランスが一段と高水準にあるものが得られる。

なお、カップリング剤は前記のc-2で例示したものである。

3-7) c-6の水添ジエン系共重合体の説明

本発明のc-6は、上記c-4および/または上記c-5の水添ジエン系共重合体100重量部

量部、好ましくは0.5~70重量部、さらに好ましくは1~60重量部、特に好ましくは1~50重量部である。(c)成分の使用量が0.5重量部未満であると目的の耐衝撃性が得られず、一方、85重量部を超えると耐熱性が低下するので好ましくない。

(4) (d)成分のポリオレフィン系樹脂の説明

本発明の(d)成分のポリオレフィン系樹脂(以下、「(d)成分」という)は、好ましくはポリプロピレン系樹脂および/またはポリエチレン系樹脂である。ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体、プロピレンとエチレンおよび α -オレフィンとの共重合体、ならびにこれらとプロピレン以外の α -オレフィンの単独重合体あるいは共重合体との混合物などが挙げられる。

ここで使用される α -オレフィンとしては、炭素数6~12のものが用いられ、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどが特に好

ましい。上記共重合体中の α -オレフィンの存在比は0.5重量%以下であることが好ましい。

またポリエチレン系樹脂としては、高密度、中密度または低密度のものいずれをも用いることができ、また他の単量体、ハロゲン化合物などで変性されたポリエチレン系樹脂を用いることもできる。特に好ましい(d)成分は、ポリプロピレン系樹脂である。

上記の(a)、(b)および(c)成分からなる組成物に(d)成分を配合すると、一段と耐薬品性に優れたものが得られる。(d)成分の使用量は、(a)成分と(b)成分の合計量100重量部に対して0~100重量部、好ましくは0.5~75重量部、さらに好ましくは1~50重量部、特に好ましくは1~25重量部である。(c)成分の使用量が100重量部を超えると耐衝撃性、耐熱性が劣る。

本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロールなどにより、熔融混練りすることによって得るこ

とができる。本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物を製造するに際し、各成分を一括混合してもよく、任意の2種以上の一部あるいは全量を予備混合した後、残りの成分を添加し混合する分割混合法でもよい。

本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の使用に際しては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ウォストライト、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、マイカ、チタン酸カリウム、アラミド繊維、二硫化モリブデン、フッ素樹脂などの充填剤を単独あるいは組み合わせて添加することができる。これらの充填剤のうち、ガラス繊維、炭素繊維は、繊維径が6~60 μ mで繊維長が30 μ m以上のものが好ましい。

これらの充填剤は、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物100重量部に対して、5~150重量部の範囲で使用される。

また、本発明の組成物には、その他の各種配合剤を添加することができる。

これらの配合剤としては、例えば2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、ジラウリルチオジプロピオネート、トリス(ジ-*n*-ニルフェニル)ホスファイト、ワックスなどの酸化防止剤；*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-*n*-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤；パラフィンワックス、ステアリン酸、硬化油、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、*n*-ブチルステアレート、ケトンワックス、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリドなどの滑剤；酸化アンチモン、水酸化アンモニウム、ホウ酸亜鉛、トリクレジルホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、塩素

化パラフィン、テトラプロモブタン、ヘキサプロモベンゼン、テトラプロモビスフェノールAなどの難燃剤；ステアロアミドプロビルジメチル- β -ヒドロキシエチルアンモニウムニトレートなどの帯電防止剤；酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤；顔料などを挙げることができる。

本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、射出成形、シート成形、真空成形、異形成形、発泡成形、ブロー成形、スタンパブル成形などによって各種成形品に成形することができる。

得られた成形品は、その優れた性質を利用して自動車の外装、内装部材および電気・電子関連の各種部品、ハウジングなどに使用することができる。

[実施例]

以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。

実施例中の分子量、スチレン結合含量は特願に示されている方法で測定した。

実施例中のポリブタジエンの1, 2-ビニル結合含量は赤外分析法を用い、モレロ法により算出した。

本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物の物性評価方法は下記の方法で行なった。

〔成形方法〕

表-1に示した配合割合のポリフェニレンエーテル樹脂組成物をバレル温度280～300℃の二軸押出機を用いて混練押出しを行ない、ペレット化した。得られたペレットを乾燥後、成形温度280℃の射出成形機を用いて物性測定用テストピースを成形した。

〔物性評価方法〕

耐衝撃性：ASTM D-256に従って、厚み1/4" ノッチ付23℃で測定した。

耐熱性：ASTM D-648に従って、厚み1/4"、荷重18.5 kg/cmで測定した。

耐溶剤性：試験片(1/8" ULバー)に1%の歪をかけ、灯油に浸し48時間放置した後、破断およびクラックの発生状態の観察を行ない、

以下のとおり4段階にわけて評価した。

◎：破断、クラックの発生が全くない。

○：小さなクラックが発生している。

△：大きなクラックが発生している。

×：破断

曲げ弾性率：ASTM D-790に従って、厚み1/8" のテストピースで測定。

加工性(MFR)：十分乾燥したペレットを用い、280℃、荷重10 kgで測定した(単位g/10分)。

実施例中で用いる(a)、(b)、(c)、(d)成分の説明

(a)成分のポリフェニレンエーテルA-1

2, 6-キシレノール、触媒として臭化第2銅およびジ-n-ブチルアミンを用い、トルエン溶液中、30℃で酸素を吹き込みながら重合反応を行なって得られたポリフェニレンエーテル(A-1)〔η〕(クロロホルム、30℃)は0.40である。

(b)成分のB-1、B-2

B-1：ゴム強化ポリスチレン系樹脂

クフレックスHF-76

(三菱ポリテック㈱製)

B-2：ポリスチレン系樹脂

トーボレックス500-51

(三井東圧㈱製)

(c)成分の水添ジエン系共重合体H-1～H-16

(c)成分は表-1に示すH-1～H-16の水添ジエン系共重合体であり、表中の(A)はスチレン重合体ブロック、(B)はスチレンとブタジエンのランダム共重合体ブロック、(C)はスチレンとブタジエンのうちスチレンが漸増するテーパーブロックである。

表中のH-3およびH-12は、ブロック共重合体の重合時にカップリング剤(ブチルトリクロロケイ素)を用いた水添ジエン系共重合体の例である。

表中のH-7およびH-14は、水添ジエン系共重合体100重量部に無水マレイン酸を1部グ

ラフトさせた変性水添ジエン系共重合体の例である。

表中のH-1～H-8、H-15は、特願平1-124429に示されている方法で製造されたものであり、またH-9～H-14、H-16は、特願平1-236846に示されている方法で製造されたものである。

(d)成分

D-1：ポリプロピレンMX3A

(三菱油化㈱製)

D-2：ポリプロピレンMH8

(三菱油化㈱製)

D-3：ポリエチレンスタフレンE791

(日本石油化学㈱製)

実施例1～22(配合処方、評価結果は表-2に示す)

本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性、成形加工性および曲げ弾性率に優れ、本発明の目的とする樹脂組成物が得られている。

比較例 1～7（配合処方、評価結果は表-2に示す）

比較例 1 は、（a）成分の使用量が本発明の範囲を超えた例であり、耐衝撃性および成形加工性が劣る。

比較例 2 は、（a）成分の使用量が本発明の範囲未満の例であり、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性が劣る。

比較例 3 は、（c）成分の使用量が本発明の範囲未満の例であり、耐衝撃性、加工性が劣る。

比較例 4 は、（d）成分の使用量が本発明の範囲を超えた例であり、耐衝撃性、耐熱性および曲げ弾性率が劣る。

比較例 5 は、（c）成分の使用量が本発明の範囲を超えた例であり、耐熱性、耐薬品性、曲げ弾性率が劣る。

比較例 6 は、（c）成分の c-1 として構造が本発明の範囲外である A-B-A タイプの水添ジエン系共重合体を用いた例であり、耐衝撃性、耐薬品性、成形加工性が劣る。

比較例 7 は、（c）成分として水添前のブロック共重合体を用いた例であるが、耐衝撃性、耐薬品性、成形加工性に劣る。

以下 余 白

表 - 1

試 料 番 号	実 施 例 の (c) 成 分														比 較 例 の (c) 成 分	
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12	H-13	H-14	H-15	H-16
(c) 成分の種類	C-1	C-1	C-2	C-1	C-1	C-1	C-3	C-1	C-4	C-4	C-4	C-5	C-4	C-6	C-1	C-1
(c) 成分の構造式	A-B-C	A-B-C	A-B-C	A-B-C	A-B-C	A-B-C	A-B-C	A-B	A-B	A-B-C	A-B-C	A-B-C	A-B-C	A-B-A	A-B-A	A-B-C
〔ブロック共重合体のミクロ構造〕																
全結合スチレン含量 (%)	30	15	30	35	30	15	30	35	10	15	25	35	10	30	30	30
ブロック(A)とブロック(C)の結合スチレン含量 (%)	15	7	15	20	20	10	20	20	5	10	15	15	5	20	30	15
ブロック(A)の結合スチレン含量 (%)	5	4	5	10	10	5	10	20	5	5	10	10	3	10	15	5
ブロック(B)中のブタジエン部分のビニル結合含量 (%)	40	40	20	35	40	40	20	40	81	80	77	78	65	77	40	42
水添ジエン系共重合体の特性																
水 添 率	98	97	96	98	98	96	97	98	98	97	98	99	98	97	98	0
分 子 量 ($\times 10^4$)	16	17	18	18	15	17	15	15	29.5	31	28.9	29.2	11.5	11	16	14

表 - 2

		組 成 割 合 (部)						評 価 結 果				
		(a)成分		(b)成分		(c)成分		耐衝撃性 (kg・cm/cm)	耐熱性 (℃)	耐薬品性	加工性 (g/10分)	曲げ弾性率 (kg/cm)
		量	種類	量	種類	量	種類					
実 施 例	1	40	B-2	50	H-1	10		31	123	○	31	29500
	2	40	B-2	50	H-2	10		29	124	○	29	29400
	3	40	B-2	50	H-3	10		29	124	○	33	29600
	4	40	B-2	50	H-4	10		28	124	○	28	29600
	5	40	B-2	50	H-5	10		36	121	○	32	29500
	6	40	B-2	50	H-6	10		32	123	○	30	29400
	7	40	B-2	50	H-7	10		32	123	○	30	29600
	8	40	B-2	50	H-8	10		33	122	○	30	29600
	9	40	B-2	45	H-1	10	D-1	27	120	◎	35	29300
	10	40	B-2	45	H-1	10	D-2	29	121	◎	32	29300
	11	40	B-2	45	H-1	10	D-3	30	119	◎	36	29000
	12	40	B-1	55	H-1	5		29	124	○	34	29700
	13	20	B-2	70	H-1	10		29	98	○	38	28800
	14	60	B-2	30	H-1	10		34	148	○	15	30000
	15	40	B-2	30	H-1	30		39	119	○	29	26000
	16	40	B-2	50	H-9	10		23	122	○	39	27800
	17	40	B-2	50	H-10	10		24	121	○	38	27900
	18	40	B-2	50	H-11	10		22	120	○	44	28000
	19	40	B-2	50	H-12	10		23	121	○	38	28000
	20	40	B-2	50	H-13	10		23	122	○	38	27800
	21	40	B-2	50	H-14	10		23	121	○	39	27800
	22	40	B-2	50	H-10	10	D-1	22	120	◎	38	27700
比 較 例	1	100	-	-	H-1	10	-	5	185	○	0	31000
	2	3	B-2	97	H-1	5	-	10	88	×	100以上	30000
	3	40	B-1	60	-	-	-	15	120	○	26	29500
	4	20	B-1	5	H-1	5	D-1	10	80	◎	100以上	18000
	5	30	B-1	20	H-1	50	-	折れない	90	△	85	16500
	6	40	B-2	50	H-15	10	-	18	122	△	10	29500
	7	40	B-2	50	H-16	10	-	18	110	×	15	29300

〔発明の効果〕

従来、ポリフェニレンエーテルと（ゴム強化）ポリスチレン系樹脂の耐衝撃性改良として、ゴムあるいは水添ジエン系共重合体の配合が試みられていたが、この方法では十分な耐衝撃性、成形加工性が得られず、また耐衝撃性が得られたとしても耐薬品性が低下するという問題があった。

本発明は、本発明で規定する特定の水添ジエン系共重合体を配合することにより、成形加工性と耐衝撃性の物性バランスに優れ、かつ耐薬品性に優れたポリフェニレンエーテル樹脂組成物を得たものであり、工業的価値は極めて大きい。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵

C 08 L 23/00
25/04
51/04
53/02

識別記号

庁内整理番号

LCU	C	7107-4 J
LDR		9166-4 J
LED		9166-4 J
LKY		7142-4 J
LLY	A	7142-4 J
LLZ	B	7142-4 J